

(C) WPI / DERWENT  
 AN - 83-35591K L141  
 PR - JF810132982 810824  
 TI - Vinylidene fluoride polymerisation - by emulsion polymerising under  
 pressure in presence of persulphate initiator and emulsion stabiliser  
 TM - VINYLIDENE FLUORIDE POLYMERISE EMULSION POLYMERISE PRESSURE PRESENCE  
 PA - PERSULPHATE INITIATE EMULSION STABILISED  
 PN - (DAIKI) DAIKIN K06Y0 KK  
 IC - ----JF58034814---- A 830301 DW8314 007pp  
 AB - C08F2/22 : C08F14/22  
 - J58034814 Vinylidene fluoride is emulsion polymerised at 70-110 deg.C  
 under a pressure of 5-45 kg/cm<sup>2</sup> in the presence of a polymerisation  
 initiator of persulphate salt (0.001-1 wt.% of water) and an emulsion  
 stabiliser selected from carboxylic acid or salt of formula  
 $H(C_2F_4)_nCOOX$  (I) or  $F(C_2F_4)_nCO_2COOX$  (II) (where X is H, an alkali metal  
 or  $NH_4^{++}$ ) and  $n=1-23$  (0.001-1 wt.% of water).  
 The F-contg. carboxylate salt is typically  $H(C_2F_4)_2CO_2Na$ .  
 H(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>Na or C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>. The emulsion polymerisation  
 is carried out pref. in the presence of a chain transferring agent  
 (e.g. acetone, MEK; methanol, ethanol, dioxane, methyl- or ethyl  
 acetate) for controlling the degree of polymerisation and preventing  
 crosslinking reaction and an emulsifier (e.g. perfluorocarboxylic acid  
 perchlorofluoro carboxylic acid, omega-hydroperfluorocarboxylic acid  
 or Na or  $NH_4$  salt) which may be added into the reaction mixt. in  
 portions.

- Process provides a high consistency emulsion of polymer having a  
 particle size of at least 0.3 microns.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—34814

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 14/22  
2/22  
2/38

識別記号

庁内整理番号  
6946—4 J  
7102—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ フッ化ビニリデンの重合方法

⑯ 特 願 昭56—132982  
⑰ 出 願 昭56(1981)8月24日  
⑱ 発 明 者 奥野忠三

大津市日吉台2—18—2  
⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社  
大阪市北区梅田1丁目12番39号  
新阪急ビル  
⑳ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ化ビニリデンの重合方法

2. 特許請求の範囲

1. フッ化ビニリデンの乳化重合において、重合開始剤として過硫酸塩を用い、

一般式： $H(C_2F_4)_mCOOX$  または

$F(C_2F_4)_nCF_2COOX$

[式中、Xは水素、アルカリ金属またはアンモニウムイオン；mは1～3の整数；nは1または2を表わす。]

で示される含フッ素カルボン酸またはその塩を重合系内に存在させることを特徴とするフッ化ビニリデンの重合方法。

2. 含フッ素カルボン酸またはその塩が、

$H(C_2F_4)_mCOONa$ 、 $H(C_2F_4)_mCOONH_4$ 、

$C_3F_7COONa$  または  $C_3F_7COONH_4$  である特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

3. 水100重量部に対し含フッ素カルボン酸またはその塩を0.001～1重量部の割合で用いる

特許請求の範囲第1項または第2項記載の重合方法。

4. 過硫酸塩が過硫酸カリウムまたはアンモニウムである特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

5. 過硫酸塩を水に対し0.001～1重量%用いる特許請求の範囲第1項または第4項記載の重合方法。

6. 重合温度が70～110°Cである特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

7. 重合圧力が5～45 kg/cm<sup>2</sup>である特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ化ビニリデンの重合方法に関し、更に詳しくは、重合開始剤として過硫酸塩を用い、特定の含フッ素カルボン酸またはその塩の存在下に行うフッ化ビニリデンの乳化重合方法に関する。

フッ化ビニリデン系重合体は、非常に優れた耐候性を有し、他の物理的性質、たとえば弾性、引張り強度および強靱性などにおいても好ましい特性を有するため、金属板などへの被覆用材料とし

特開昭58-34814 (2)

て、近年その用途は著しく拡大されてきた。フッ化ビニリデン系重合体を塗料として使用する場合、粉体塗装法によるか、または溶液もしくはオルガノゾルとして用いる。特に屋外塗装用としてはオルガノゾル型塗料が有利であり、オルガノゾルは、潜伏性有機溶剤にフッ化ビニリデン重合体粉末を30~40%という高濃度で分散させた状態においてスプレーコーティングまたは浸漬法コイルコーティングなど広範囲な加工法が採用できるという利点を有する。オルガノゾルに用いられるフッ化ビニリデン系重合体は、極めて微細な球形粉末でなければならず、粒子径は、0.2~1.0 $\mu$ の範囲が好ましく、塗料粘度および造膜性の点から0.3~0.5 $\mu$ の範囲がより好ましい。しかし、粒子径が0.3 $\mu$ 以下の場合、粒子相互の接触点や接触面積が増大するために粘度が高くなり、従って塗装時の作業性の低下を招き、作業性を改良するには多量の有機溶剤が必要となって工業上の不利を免れない。

ところで、フッ化ビニリデンの乳化重合法につ

いては、これまで多くの研究が行われ、特にラジカル開始剤として用いる種々の化合物の検討および乳化安定剤として用いる乳化剤の検討が行われてきた。ラジカル開始剤は、大別して油溶性有機パーオキサイド（たとえば、特公昭38-5439号、特公昭46-20820号および特公昭47-39592号参照）および水溶性パーオキサイド（米国特許第2,435,537号、特公昭45-41596号および特公昭48-555号参照）の2種類になるが、前者の油溶性有機パーオキサイドでは熱安定性の優れた重合体が得られ易いけれども、多くの場合、重合速度が小さいため経済的に有用な重合速度を得るには40 $\text{Eq}/\text{d}$ 以上の高圧のモノマー圧で重合する必要がある。一方、後者の水溶性パーオキサイドのうち、過酸化水素では高圧重合を必要とするが、過硫酸塩を重合開始剤として用いた場合、40 $\text{Eq}/\text{d}$ 以下のモノマー圧力でも重合速度が高く、かつ高分子量重合体を得られるので工業的に有利である。しかし、過硫酸塩開始剤を用いて得られた重合体は高温に加

熱した際に着色し、熱安定性が劣るという欠点があり、また粒子径が0.3 $\mu$ 以下であるためオルガノゾルとして使用するのに要求される特性に欠けるものである。特に過硫酸塩-還元剤系を用いるレドックス開始剤の場合には、得られた重合体の熱安定性が著しく悪く、かつ粒子径の小さい重合体しか得られないことも知られている。重合体の熱安定性を改良する方法として、重合系を酸性にして乳化重合する方法（特公昭48-555号参照）が知られている。しかし、この改良方法でも重合体粒子径は0.2 $\mu$ と小さく、このため熱安定性は良好であるが、オルガノゾル適性が悪く、工業的には満足しうるものではなかった。この過硫酸塩開始剤を用いた場合に重合体粒子径が小さくなるのは、過硫酸とフッ化ビニリデンから生成すると考えられるスルホン酸型乳化剤のために重合初期に発生する粒子核の数が著しく多くなって重合体粒子径が小さくなるものと考えられる。

フッ化ビニリデンは、過硫酸塩を単独で開始剤として用いた場合、80~100°Cの温度におい

て容易に低圧重合し、しかも重合系中にフッ素系乳化剤を存在させなくても安定な乳化重合分散液を与える。けれども、かかる乳化重合においては重合媒体に含まれる重合体粒子数が多いため、高濃度でも重合体粒子径は小さくなり、その結果、得られた重合体のオルガノゾル適性が悪くなる。

一般に、乳化重合における重合体の粒子径を増大する方法としては、シード重合法と乳化剤調整法が知られている。前者のシード重合法は、あらかじめ調製された小粒径重合体含有シード分散液を重合媒体に添加し、更に一定量の乳化剤を追加しながら新粒子発生を抑制しつつ粒径を肥大化する方法である。しかし、過硫酸塩開始剤を用いたフッ化ビニリデンのシード乳化重合に適用した場合、分散液の安定のために十分な含フッ素系乳化剤を連続的に追加するという方法をとったとしても、低得量で、分散液は極めて不安定であり、析出あるいはクリーミングを起こし易く、安定した分散液を高濃度にすることは困難である。また、後者の乳化剤調整法は、重合開始時に乳化剤を少

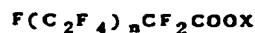
特開昭58-34814 (3)

量加えることにより粒子の発生数を少なくし、そしてある程度重合が進行した後に分散液の機械的安定性を保持するために更に乳化剤を追加して高濃度で大粒径の分散液を得る方法である。けれども、フッ化ビニリデンの乳化重合にこの方法を用いた場合、前述の様に重合開始時に乳化剤を全く使用しなくても乳化重合が起こっている、すなわち乳化剤無添加の状態で重合体粒子はすでに多量に存在しているのであるから、たとえ重合開始時に少量の乳化剤を用いたとしても大粒径分散液を得ることなど全く期待できない。

この様な情況に鑑み、本発明者は低圧重合でも高重合速度でかつ高分子量重合体を得られ易いという大きな利点を有する過硫酸塩開始剤単独系の乳化重合において、重合体粒子径に大きな影響を与える重合媒体中の重合体粒子数濃度の制御について検討を重ねた結果、特定のフルオロカルボン酸またはその塩の存在下にフッ化ビニリデンの乳化重合を行えば、重合初期に生じる重合体粒子核の発生数が抑制される、すなわち重合体粒子数濃

度が低下する結果、粒子径が0.3 μ以上であり、かつ高濃度の乳化重合分散液が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、フッ化ビニリデンの乳化重合において、重合開始剤として過硫酸塩を用い、一般式： $H(C_2F_4)_mCOOX$  または



〔式中、Xは水素、アルカリ金属またはアンモニウムイオン；mは1～3の整数；nは1または2を表わす。〕

で示される含フッ素カルボン酸またはその塩を重合系内に存在させることを特徴とするフッ化ビニリデンの重合方法に存する。

この様に、分散液の機械的安定性にそれ程寄与しない低級含フッ素カルボン酸またはその塩をフッ化ビニリデンの乳化重合に際して乳化安定剤として、特に粒子数の制御のために用いるということは全く予想されなかったことである。

また、該含フッ素カルボン酸およびその塩は、フッ化ビニリデンラジカルに対して連鎖移動性が

ほとんどないため、重合速度を低下させず、重合体の分子量や熱安定性に影響を与えない。かくして得られた分散液は、重合体濃度20%以上で、粒径0.3 μ以上の均一な球形の重合体粒子を含有する。この分散液を塩析、水洗、乾燥して、あるいはスプレー乾燥して得られる微細なポリフッ化ビニリデン粒子は、オルガノゾル用重合体として好適であり、これを潜伏性溶剤に分散したオルガノゾルは、アルミニウムまたは鉄板などの金属基板上に塗布焼付けすることにより良好な耐候性および耐薬品性を有する被膜を形成する。

本発明で重合体粒子数制御のために用いる含フッ素カルボン酸およびその塩は、上記一般式で表わされる化合物であるが、就中好ましい化合物は $H(C_2F_4)_2COONa$  または  $-NH_4$  および  $C_3F_7COONa$  または  $-NH_4$  である。

一定の重合条件下では、重合開始時における該含フッ素カルボン酸およびその塩の添加量によって重合の極く初期に発生する核の数が決定され、それ以後粒子数は変化しない。従って、該カルボ

ン酸およびその塩の添加量と発生する核の数との関係を実験的に求めておくことにより、目標とする重合体粒子の大きさと重合体得量を設定すれば直ちに該添加量を決定することが可能になる。この添加量は、粒子の安定性のために添加する乳化剤の種類ならびに添加量、重合温度、重合圧力および開始剤濃度などの重合条件に従って慎重に決定しなければならないが、多くの場合、水100重量部に対し0.001～1重量部の割合で用いる。

重合開始剤としては過硫酸塩を単独で用いる。過硫酸カリウムまたはアンモニウムが好ましい。開始剤の添加量は、経済的な重合速度が得られる様に選ぶが、一般に水に対し0.001～1重量%、特に0.01～1重量%が好ましい。開始剤の添加は、重合開始時に一度に全量を加えて行ってもよいが、多くの場合、重合時間内に数回に分割して添加するか、または仕込みポンプにより連続的に添加すると均一の重合度の重合体得られるなど良好な結果が得られる。

開始剤添加量を調節することにより重合体分子

量を調節することが可能であるが、過硫酸塩を多量に使用すると、開始剤残物が分散液安定性や生成重合体の熱安定性に悪影響を与えることがあることから、開始剤添加量の調節により重合度の調節を行うことは好ましくない。この様な場合、連鎖移動剤を用いると良好な結果が得られる。一方、過硫酸塩を用いて比較的高温で重合して得られる重合体は、一部架橋構造をとるため、N, N'-ジメチルアセトアミドの如き溶剤に完全に溶解せず、ゲルまたはコロイド状となり、使用目的によっては加工性が悪くなる。この欠点を改良し、架橋のない重合体を得るためにも連鎖移動剤を用いることが有効である。

連鎖移動剤としてケトン、アルコール、エーテルおよびエステル類を重合の際に用いると、重合体の分子量調節が容易であり、かつ重合体の有機溶剤に対する溶解性が優れ、加工性の良いポリフッ化ビニリデンが得られる。上記化合物中、たとえばアセトン、メチルエチルエトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、

フッ素カルボン酸またはその塩を多い目に使用することになる。これに対し、重合開始時には少量の乳化剤を添加し、ある程度重合が進行した後、数回に分けて添加するか、または連続的に追加添加すれば、析出やクリーミングの生じない安定で高濃度の分散液を得ることができる。乳化剤の使用量は、水に対し0.01~0.5重量%、特に0.05~0.2重量%が好ましい。

さらに、乳化安定剤として重合温度において液体である飽和炭化水素、たとえばパラフィンワックスを添加することもできる。

重合温度は、70°C以下では重合速度が小さく、かつ分散体の安定性が悪い上、重合時に析出またはクリーミングが生じやすく、一方、110°C以上では重合度が小さく、架橋した重合体が生成し易いので、70~110°C、特に85~95°Cが好ましい。

重合圧力は、5kg/cm<sup>2</sup>以下では重合速度および重合度が小さくなり、また分散液が不安定であるため高濃度分散液が得られ難く、一方、45kg/cm<sup>2</sup>

#### 特開昭58-34814 (4)

ジオキサンなどのエーテル類および酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類が好ましく、特に酢酸メチルおよび酢酸エチルは、重合速度をあまり低下させず、分子量調節も容易であり、得られた重合体の熱安定性が良好で、さらに分散液の安定性に悪い影響を与えないという点から、最も好ましい。

分散液の機械的安定性を保持するために、乳化剤として実質的にテロゲン不活性な含フッ素乳化剤を用いることもできる。含フッ素乳化剤としては、たとえば炭素数8以上のパーフルオロカルボン酸、パークロルフルオロカルボン酸、ω-ハイドロパーフルオロカルボン酸またはこれらのナトリウム塩もしくはアンモニウム塩が挙げられる。就中、パーフルオロカルボン酸塩、特にパーフルオロオクタン酸アンモニウムが好ましい。

これら乳化剤の使用にあたり、重合開始時に全量加えた場合、乳化剤量が多いため粒子が多数発生して粒子径が小さくなり易いので好ましくない。そこで本発明の粒子核発生抑制剤である低級含フ

以上の圧力では重合速度が非常に大きくなって重合調節が困難になる場合が多いため、5~45kg/cm<sup>2</sup>の範囲、特に15~30kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

次に実施例および比較例を示し、本発明の重合方法を具体的に説明する。なお、実施例および比較例中、部および多とあるのは特記しない限り重量部および重量多を表わす。

実施例および比較例において、重合は一般に次の手順で行った：

攪拌機を備えた内容積3.2ℓのステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.2ℓおよび所定の添加剤を仕込み、密閉し、内部の空気をフッ化ビニリデンモノマーで真空加圧置換して除去し、次いでフッ化ビニリデンモノマーで2kg/cm<sup>2</sup>まで加圧した後、攪拌を開始し、90°Cに加熱保持する。次いで、過硫酸アンモニウムの0.5多水溶液1.5ℓを仕込み、直ちにフッ化ビニリデンモノマーを圧入して20kg/cm<sup>2</sup>に昇圧する。重合反応の進行とともに内圧が低下するので

19 ㎫/ㄔGまで下れば再びフッ化ビニリデンモノマーを圧入して20 ㎫/ㄔGに昇圧する。この様にしてモノマー供給操作を反応中くり返す。過硫酸アンモニウム水溶液は重合開始時に添加するのに加え、30分毎に7.5 ㄔずつ追加仕込みを行い、重合反応速度の低下を防ぐ。モノマー供給を25回行った後、攪拌を停止し、オートクレーブ内のモノマーを放出し、冷却してポリフッ化ビニリデン粒子が乳化した白色分散液を得る。得られた分散液中のポリフッ化ビニリデン粒子径は、ユニオン粒度分布計PA-101型(株式会社ユニオン技研)を用い、回転数2800 rpmで測定して得られた分布曲線の50%値を粒子径として求めた。

#### 比較例1～4

上記一般手順に従い、第1表に示す乳化剤を用いて重合を行った。得られたポリフッ化ビニリデン分散液のポリマー濃度は11%であった。分散液中の重合体の粒子径を第1表に示す。この結果から、通常用いられる含フッ素系乳化剤を添加し

#### 特開昭58-34814(5)

た場合は、乳化剤を全く使用しない場合に比べて粒子径の小さい重合体を得られることが理解される。

第1表

比較例	乳 化 剤		粒子径 ( $\mu$ )
	種 類	添加量	
1	—	—	0.15
2	$C_7F_{15}COONH_4$	6.0 g	0.14
3	$C_8H_{17}SO_3K$	1.2 g	0.12
4	$H(C_2F_4)_5COONH_4$	1.2 g	0.10

#### 実施例1～3

上記一般手順に従い、第2表に示す低級含フッ素カルボン酸塩を用いて重合を行った。得られた分散液中の重合体粒子径を第2表に示す。粒子径はいずれも比較例1より大きいことが明瞭である

第2表

実施例	含フッ素カルボン酸塩		粒子径 ( $\mu$ )
	種 類	添加量	
1	$C_3F_7COONa$	1.2 g	0.24
2	$HC_2F_4COONa$	1.2 g	0.25
3	$H(C_2F_4)_3COONH_4$	6.0 g	0.26

#### 実施例4～7

上記一般手順に従い、 $H(C_2F_4)_2COONa$ を第3表に示す量でそれぞれ用いて重合を行った。第3表に示す結果から、添加量の増加に従い粒子径が大きくなる、すなわち粒子の発生数が抑制されることが理解される。

第3表

実施例	$H(C_2F_4)_2COONa$ 添加量	粒子径 ( $\mu$ )
4	1.2 g	0.22
5	2.4 g	0.27
6	6.0 g	0.31
7	12.0 g	0.36

#### 実施例8および比較例5

モノマー供給を101回行う以外は上記一般手順と同様にして、本発明の添加剤 $H(C_2F_4)_2COONa$  1.2 g、乳化剤 $C_7F_{15}COONH_4$  1.2 gおよび連鎖移動剤酢酸メチル 2.9 gを用いて重合を行った。

得られた分散液は、析出またはクリーミングのない重合体濃度31.3%の安定な白色ポリフッ化ビニリデン分散液であった。この分散液の一部を塩化カリウム溶液で透析し、水洗、乾燥して白色のポリフッ化ビニリデン粉末を得た。得られた重合体を高化式フローテスター(島津製作所製)により内径1mm×長さ1mmのノズルおよび280°C×30 ㎫/ㄔの条件で熔融流動性を測定した。また、重合体濃度15%のジメチルアセトアミド(DMA)溶液を調製してDMA溶解性を求めた。結果を第4表に示す。なお、比較例5として、添加剤として酢酸メチルのみを使用した例を同表に示す。

第4表

	H <sub>2</sub> C=CH- -COONa	重合速度 (%/hr)	分散液 濃度 (%)	粒子径 ( $\mu$ )	熔融 流動性 ( $\text{cp/sec}$ )	DMA 溶解性
実施例8	添加	126	31.3	0.35	$6.1 \times 10^{-3}$	良好
比較例5	無添加	135	30.9	0.23	$58 \times 10^{-3}$	良好

実施例8および比較例5で得られたポリフッ化ビニリデン粉末をジメチルフタレート/カルピトールアセテートの1/1混合溶剤にペイントミルを用いて混合し、ポリマー濃度33%のオルガノゾルを調製した。このオルガノゾルの粘度をB型回転粘度計で測定したところ、実施例8のものでは120cPであるのに対し、比較例5のものでは4050cPと非常に高かった。このことから実施例8のポリフッ化ビニリデンは比較例5のものに比べ、オルガノゾル適正が著しく優れていることが理解される。実施例8からのオルガノゾルをアルミニウム板に塗布し、270°Cで6分間熱処理することにより光沢のある無着色被膜が形成された。

## 7.補正の内容

明細書中、次の個所を補正します。

## I 特許請求の範囲の補

別紙の通り。

## II 発明の詳細な説明の補

(1) 6頁13行、「しかし、」の後に、「この方法を」を挿入。

(2) 6頁14行、「シード」とあるを削除。

(3) 10頁10行、「としては……用いる。」とあるを、「としての過硫酸塩としては」と訂正。

(4) 10頁14行、「1重量%」とあるを、「0.1重量%」と訂正。

(5) 11頁2行、「残物」とあるを、「残渣」と訂正。

(6) 12頁12行、「パークロル」とあるを、「パークロロ」と訂正。

(7) 13頁11行、「できる。」の後に、「また、本発明の重合系には本発明の重合に実質的な影響を与えない量の共重合体変性剤、たとえばテトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオ

特開昭58-34814 (6)  
手続補正書 (自 発)

昭和56年10月12日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第 132982 号

## 2. 発明の名称

フッ化ビニリデンの重合方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区新田1丁目12番39号 新田ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山 田 稔

## 4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青 山 葆 ほか 2 名

## 5. 補正命令の日付 (自 発)

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄  
および発明の詳細な説明の欄

56.10.14

ロブプロビレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、トリフルオロエチレン、エチレン、プロビレンなどを添加することができる。」を挿入。

(8) 15頁末5行、16頁末4行および17頁第2表の下2行、「に従い、」の後に、「添加剤として」を挿入。

(9) 18頁5行、「用いて」とあるを、「添加して」と訂正。

(10) 18頁12行、「および」とあるを、「より」と訂正。

(11) 18頁13行、「条件で」の後に、「押し出し」を挿入。

(12) 19頁末5行、「適正」とあるを、「適性」と訂正。

(13) 19頁末4行、「オルガノゾル」の前に、「前記」を挿入。

以 上

(別紙)

特許請求の範囲

1. フッ化ビニリデンの乳化重合において、重合開始剤として過硫酸塩を用い、

一般式:  $H(C_2F_4)_mCOOX$  または



[式中、Xは水素、アルカリ金属またはアンモニウムイオン; mは1~3の整数; nは1または2を表わす。]

で示される含フッ素カルボン酸またはその塩を重合系内に存在させることを特徴とするフッ化ビニリデンの重合方法。

2. 含フッ素カルボン酸またはその塩が、

$H(C_2F_4)_2COONa$ 、 $H(C_2F_4)_2COONH_4$ 、 $C_3F_7COONa$  または  $C_3F_7COONH_4$  である特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

3. 水100重量部に対し含フッ素カルボン酸またはその塩を0.001~1重量部の割合で用いる特許請求の範囲第1項または第2項記載の重合方法。

4. 過硫酸塩が過硫酸カリウムまたはアンモニウ

特開昭58-34814(7)

ムである特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

5. 過硫酸塩を水に対し0.001~1重量%用いる特許請求の範囲第1項または第4項記載の重合方法。

6. 重合温度が70~110℃である特許請求の範囲第1項記載の重合方法。

7. 重合圧力が5~45kg/cm<sup>2</sup>である特許請求の範囲第1項記載の重合方法。